

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 03:24:59 JST 06/26/2008

Dictionary: Last updated 05/30/2008 / Priority: 1. Chemistry / 2. Mechanical engineering / 3. Technical term

FULL CONTENTS

[Claim(s)]

[Claim 1] The valuation method of the resin enveloping layer which in evaluating the resin enveloping layer of the metal plate which covered resin containing polyethylene terephthalate (PET) irradiates laser light in a resin layer surface, and is characterized by measuring a Raman spectrum.

[Claim 2] The valuation method of the resin enveloping layer according to claim 1 characterized by measuring the full width at half maximum to which the Raman shift originated in about [1730cm⁻¹] one C=O stretching vibration in the Raman spectrum obtained by irradiating laser light in a resin layer surface.

[Claim 3] The valuation method of the resin enveloping layer according to claim 1 or 2 characterized by measuring a Raman spectrum on-line.

[Claim 4] In the lamination equipment which laminates a resin film in a band-like metal plate using 1 set of lamination rolls The Raman spectrum equipment which measures the Raman spectrum of the laminated resin film, and on-line assessment equipment of the resin enveloping layer characterized by having crystallinity judging equipment by which the crystallinity of said resin film is evaluated based on the Raman spectrum measured with Raman spectrum equipment.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the valuation method and the equipment, the method of more specifically evaluating the crystallinity of a resin enveloping layer, and equipment of a resin enveloping layer of a resin coat metal plate.

[0002]

[Description of the Prior Art] The ingredient which laminated the biaxial orientation nature polyethylene terephthalate (henceforth PET) film which workability and elongation are excellent in and is rich in barrier nature as a lamination metal plate for beverage cans from the former in the metal plate is offered. Since thermal melting arrival of the film is carried out to a metal plate, the crystallinity of the film after a lamination falls. Various characteristics, such as crystallinity and film adhesion, are closely related, and crystallinity has become the important evaluation criteria of the resin enveloping layer.

[0003] BO value is conventionally used as an index of crystallinity. As a method of evaluating the

crystallinity of a laminate film, the X-ray diffraction method is used as indicated by JP,H8-233754,A etc. This method is the method of acting as a monitor of the hardness of the strongest (100) field of X diffraction hardness, and uses a count value for the index of crystallinity. Using an X-ray diffraction method on-line, and feeding back the count value acquired to the heating conditions and lamination roll temperature conditions of a metal plate is indicated by said gazette.

[0004] When thermal melting arrival of the resin film is carried out to a metal plate, the crystallinity of a film may differ in the metal plate center section near the metal plate cross direction edge. Moreover, laminated steel with uneven distribution of crystallinity is proposed within the plate surface these days (JP,H7-195651,A).

[0005] Although it is possible to evaluate the crystallinity in the comparatively large range more than the number cm of width, assessment of the crystallinity of a field narrower than it is difficult for an X-ray diffraction method. Therefore, an X-ray diffraction method cannot estimate the distribution state of the crystallinity of the narrow field near the metal plate cross direction edge, or the narrow field in a plate surface.

[0006]

[Problem to be solved by the invention] This invention aims at offering the method and equipment by which the crystallinity in the infinitesimal area of the resin enveloping layer in the metal plate which covered resin containing PET is evaluated in view of the trouble of said conventional technique.

[0007]

[Means for solving problem] In order to solve the above-mentioned problem, as a result of inquiring wholeheartedly, it found out that the crystallinity of the infinitesimal area of a resin enveloping layer could be evaluated by irradiating Raman spectroscopy, i.e., laser light, at a resin enveloping layer, and measuring a Raman spectrum. Below, the architecture of this invention is shown.

[0008] (1) The valuation method of the resin enveloping layer which in evaluating the resin enveloping layer of the metal plate which covered resin containing polyethylene terephthalate (PET) irradiates laser light in a resin layer surface, and is characterized by measuring a Raman spectrum.

[0009] (2) The valuation method of the resin enveloping layer characterized by measuring the full width at half maximum to which the Raman shift originated in about [1730cm-] one C=O stretching vibration in the Raman spectrum obtained by irradiating laser light in the above (1) in a resin layer surface.

[0010] (3) The valuation method of the resin enveloping layer characterized by measuring a Raman spectrum on-line in the above (1) or (2).

[0011] (4) In the lamination equipment which laminates a resin film in a band-like metal plate using 1 set of lamination rolls The Raman spectrum equipment which measures the Raman spectrum of the laminated resin film, and on-line assessment equipment of the resin enveloping layer characterized by having crystallinity judging equipment by which the crystallinity of said resin film is evaluated based on the Raman spectrum measured with Raman spectrum equipment.

[0012]

[Mode for carrying out the invention] As shown in drawing 1 when this invention person etc. investigates the Raman spectrum obtained by irradiating laser light by the PET resin with which densities differ When the density of PET resin changed, it turned out that the full width at half maximum to which the Raman shift originated in about [1730cm-] one C=O stretching vibration changes a lot. Then, about the PET resin with which densities differ, when a density and the connection of said full width at half maximum were investigated in detail, as shown in drawing 2, there is correlation that it is

good between a density and the full width at half maximum, and it became clear that the half band width is proportional to the density of PET resin.

[0013] By the way, it is well-known that the connection of a formula (1) between the density of resin and volume fraction crystallinity is generally (the solid configuration II (KYORITSU SHUPPAN, 1984) of a polymer, 305).

[0014] Volume fraction crystallinity (%) = $(\rho - \rho_{\text{cr}}) / (\rho_{\text{cr}} - \rho_{\text{cr}}) \times 100$ -- The actual measurement, ρ_{cr} , and ρ_{cr} of a density of (1), however ρ are the density of a perfect crystal and completeness non-**, respectively.

[0015] Therefore, if the crystallinity, a density and a density, and Raman shift of the resin film which contains PET beforehand ask for the connection of the full width at half maximum resulting from about [1730cm-] one C=O stretching vibration In the Raman spectrum obtained by the resin enveloping layer cross section by irradiating laser light about the metal plate which covered resin containing PET When a Raman shift measures the full width at half maximum resulting from about [1730cm-] one C=O stretching vibration, the crystallinity of the resin film of the portion which irradiated laser light can be known.

[0016] Since BO value was conventionally used as an index of crystallinity, BO value and the Raman shift investigated the correlation of the full width at half maximum resulting from about [1730cm-] one C=O stretching vibration about PET resin. Results of an investigation are shown in drawing 3. Since a correlation good between BO value and a half band width is accepted, it becomes possible to use this correlation, to measure a half band width, and to calculate BO value which is the index of crystallinity.

[0017] Drawing 4 is the block diagram showing the measuring method of the Raman spectroscopy used by this invention. The spectrum of the Raman diffuse light 25 entered and scattered about in the laser light 24 oscillated from the laser oscillator 23 is carried out with a spectroscope 26 to the resin film 22 laminated in the metal plate 21.

[0018] The diameter of a beam of the laser light irradiated by Raman spectroscopy is adjustable by a lens 27, and assessment of the crystallinity of the field of required size is possible for it. By extracting the diameter of a beam of the laser light to irradiate, assessment of the crystallinity of the infinitesimal area of a resin enveloping layer is attained.

[0019] Drawing 5 is the outline block diagram of the lamination equipment of a band-like metal plate equipped with Raman spectrum equipment. in drawing 5 -- 1 -- metal plate heating apparatus and 2 -- a metal plate and 3 -- as for Raman spectrum equipment and 7, a lamination roll and 5 are [crystallinity judging equipment and 9] control equipment a lamination metal plate and 8 a cooling system and 6 a resin film and 4.

[0020] Laser light is irradiated at the laminated resin film 3, and the Raman shift shown in drawing 3 can evaluate crystallinity by crystallinity judging equipment 8 based on the connection between the full width at half maximum resulting from about [1730cm-] one C=O stretching vibration, and BO value.

[0021] The resin film 3 is laminated in a metal plate 2 with 1 set of lamination rolls 4 which heated the metal plate 2 to predetermined temperature with the heating apparatus 1, and were heated by predetermined temperature in the equipment of drawing 5. [cool with the cooling system 5, irradiate laser light with Raman spectrum equipment 6 at the film plane of the lamination metal plate 7 after cooling, and] in the Raman spectrum obtained A Raman shift measures the full width at half maximum resulting from about [1730cm-] one C=O stretching vibration, and sends the data of the measured half

band width to crystallinity judging equipment 8. With crystallinity judging equipment 8, it calculates and asks for crystallinity based on the measured value of the sent half band width.

[0022] Without changing manufacture conditions, such as line velocity and metal plate cooking temperature, and lamination roll temperature, using the equipment of drawing 5 The PET resin film (thickness: 25 micrometers) was laminated in the metal plate (thickness: 0.185mm), the diameter of laser light irradiated with Raman spectrum equipment 6 was 1 micrometer, and change of the crystallinity of the film after a lamination was investigated. Results of an investigation are shown in drawing 6 . BO value calculated from the correlation curve shown in drawing 3 shows the result. Even if it continues measurement continuously, it turns out by very small change (sigma=2.1) that the monitor of the crystallinity has been carried out. Although this change is a conventional method and this level, a minuter field can be said that the direction of this invention is dominance in that assessment is possible.

[0023] With the equipment of drawing 5 , the reference value of the crystallinity for which it asked with crystallinity judging equipment 8, and the crystallinity set up beforehand is compared, and performing temperature control of the metal plate heating apparatus 1 and the lamination roll 4 with control equipment 9 is arranged possible based on the deviation. The reference value of the crystallinity for which it asked with crystallinity judging equipment 8, and the crystallinity set up beforehand is compared, and if temperature control of the metal plate heating apparatus 1 and the lamination roll 4 is performed, change of crystallinity can be further reduced with control equipment 9, so that the deviation may become zero.

[0024]

[Effect of the Invention] According to this invention, assessment of the crystallinity in the infinitesimal area of the resin enveloping layer of a resin coat metal plate is attained. Since assessment of the conventionally difficult crystallinity of an infinitesimal area, for example, assessment of the resin enveloping layer of the very narrow field near the metal plate cross direction edge, will be attained if a resin enveloping layer is evaluated on-line by this invention, more stable manufacture of a resin coat metal plate is attained.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing showing the Raman spectrum obtained from PET from which a density differs.

[Drawing 2] Drawing showing the density of PET, and the connection of the full width at half maximum to which the Raman shift originated in about [1730cm-] one C=O stretching vibration.

[Drawing 3] Drawing showing the connection between the half band width obtained by this invention, and BO value acquired by a conventional method.

[Drawing 4] The block diagram showing the measuring method of the Raman spectroscopy used by this invention.

[Drawing 5] The outline block diagram of the lamination equipment of a band-like metal plate equipped with Raman spectrum equipment.

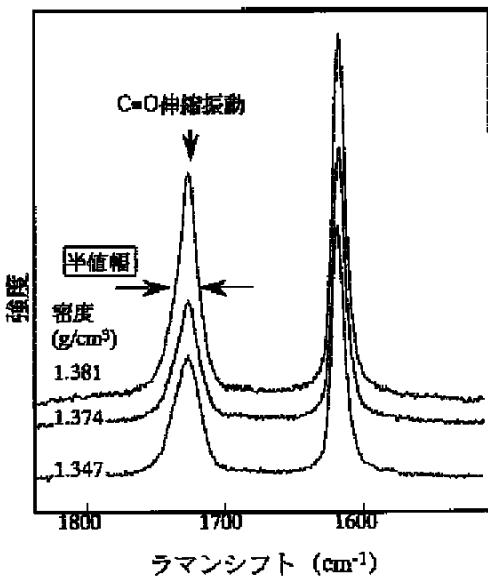
[Drawing 6] Drawing showing change of the crystallinity of the laminate film of the work example of this invention.

[Explanations of letters or numerals]

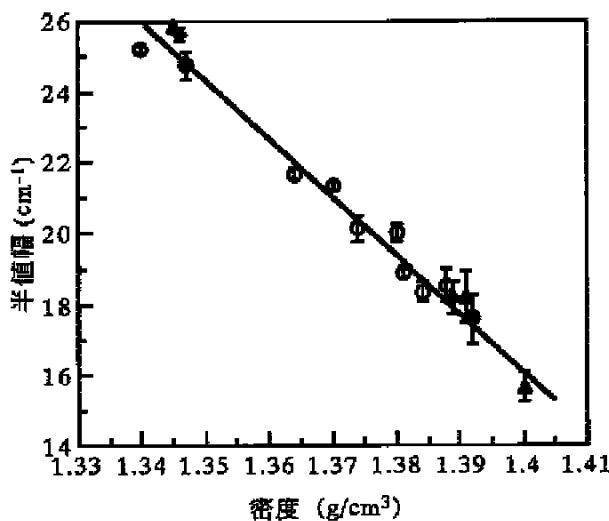
- 1 Metal Plate Heating Apparatus
- 2 Metal Plate
- 3 Resin Film
- 4 Lamination Roll
- 5 Cooling System
- 6 Raman Spectrum Equipment
- 7 Lamination Metal Plate
- 8 Crystallinity Judging Equipment
- 9 Control Equipment

- 21 Metal Plate
- 22 Resin Film
- 23 Laser Oscillator
- 24 Laser Light
- 25 Raman Diffuse Light
- 26 Spectroscope
- 27 Lens

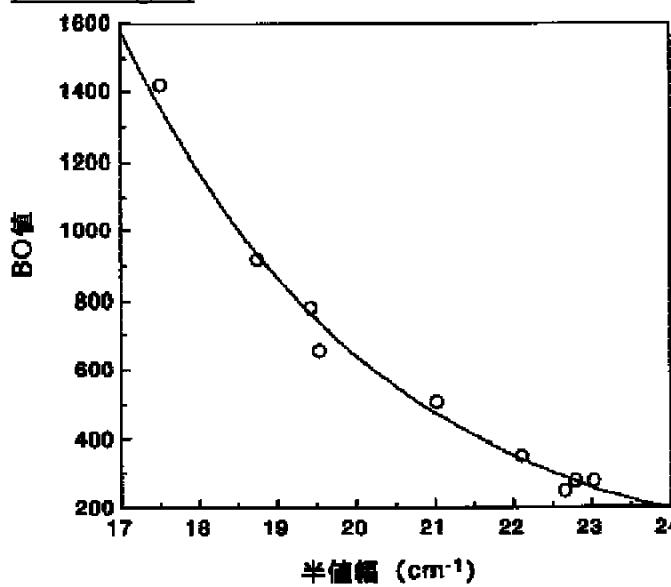
[Drawing 1]



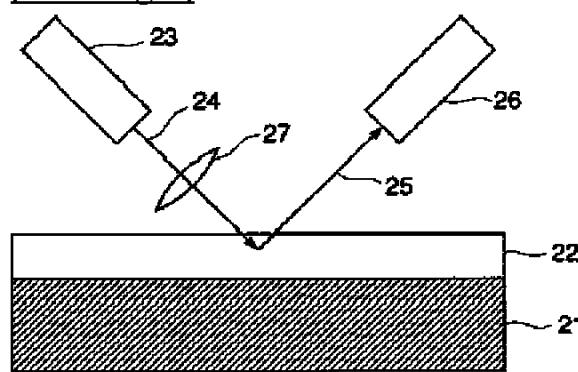
[Drawing 2]



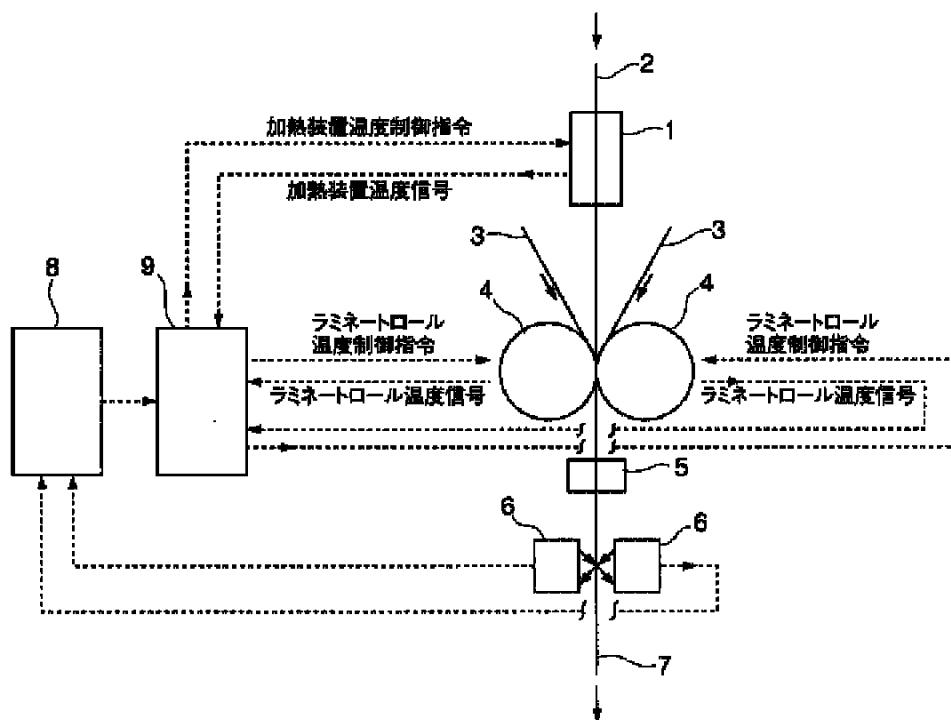
[Drawing 3]



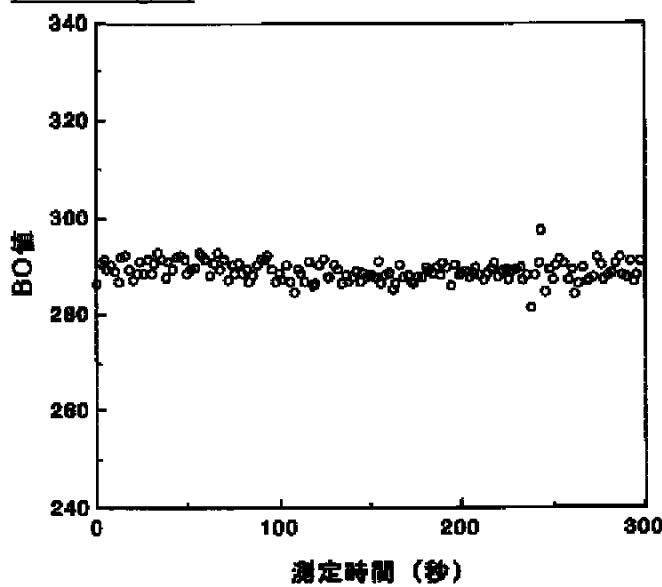
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-21496

(P2001-21496A)

(43)公開日 平成13年1月26日 (2001.1.26)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 1 N 21/65
// B 3 2 B 15/08

識別記号
1 0 4

F I
G 0 1 N 21/65
B 3 2 B 15/08

テマコード(参考)
2 G 0 4 3
1 0 4 Z 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全5頁)

(21)出願番号 特願平11-189816

(22)出願日 平成11年7月5日 (1999.7.5)

(71)出願人 000004123

日本钢管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72)発明者 奥出 進也

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本钢管株式会社内

(72)発明者 野呂 寿人

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本钢管株式会社内

(74)代理人 100097272

弁理士 高野 茂

最終頁に続く

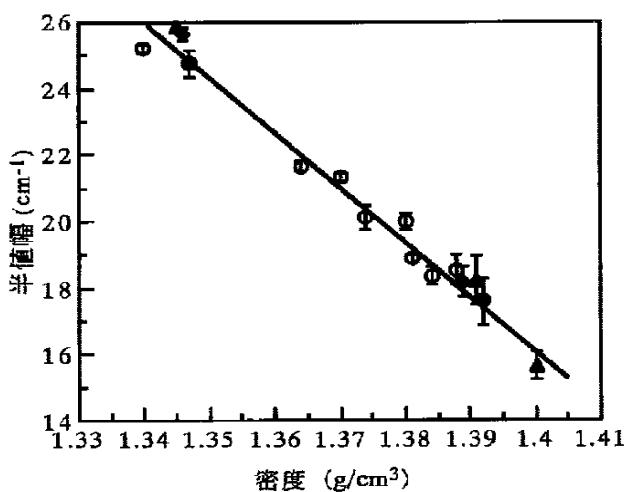
(54)【発明の名称】樹脂被覆層の評価方法および装置

(57)【要約】

【課題】 PETを含む樹脂を被覆した金属板における樹脂被覆層の微小領域における結晶化度を評価できるよう

にする。

【解決手段】 ポリエチレンテレフタレート (PET) を含む樹脂を被覆した金属板の樹脂被覆層を評価するにあたって、樹脂層表面にレーザー光を照射して、ラマンスペクトルを測定する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレンテレフタレート(PET)を含む樹脂を被覆した金属板の樹脂被覆層を評価するにあたって、樹脂層表面にレーザー光を照射して、ラマンスペクトルを測定することを特徴とする、樹脂被覆層の評価方法。

【請求項2】 樹脂層表面にレーザー光を照射して得られるラマンスペクトルの中で、ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=O伸縮振動に起因したピークの半値幅を測定することを特徴とする、請求項1記載の樹脂被覆層の評価方法。

【請求項3】 ラマンスペクトルの測定をオンラインで行なうことを特徴とする、請求項1または2記載の樹脂被覆層の評価方法。

【請求項4】 1組のラミネートロールを用いて帶状金属板に樹脂フィルムをラミネートするラミネート装置において、ラミネートした樹脂フィルムのラマンスペクトルを測定するラマン分光装置、及び、ラマン分光装置で測定したラマンスペクトルに基づいて前記樹脂フィルムの結晶化度を評価する結晶化度判定装置を備えることを特徴とする樹脂被覆層のオンライン評価装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、樹脂被覆金属板の樹脂被覆層の評価方法及び装置、より具体的には樹脂被覆層の結晶化度を評価する方法および装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、飲料缶用ラミネート金属板として、加工性や伸びが優れていてかつバリヤー性に富む二軸配向性ポリエチレンテレフタレート(以下、PETという)フィルムを、金属板にラミネートした材料が提供されている。フィルムは金属板に熱融着されるため、ラミネート後のフィルムの結晶化度が低下する。結晶化度とフィルム密着性などの各種特性は密接に関係しており、結晶化度は樹脂被覆層の重要な評価項目になっている。

【0003】 従来、結晶化度の指標としてB0値が用いられている。ラミネートフィルムの結晶化度を評価する方法として、特開平8-233754号公報などに開示されているように、X線回折法が用いられている。この方法は、X線回折強度の最も強い(100)面の強度をモニターする方法で、カウント値を結晶化度の指標に用いる。前記公報では、X線回折法をオンラインで用い、得られるカウント値を金属板の加熱条件やラミネートロール温度条件にフィードバックすることが記載されている。

【0004】 樹脂フィルムを金属板に熱融着すると、金属板幅方向端部近傍と金属板中央部でフィルムの結晶化度が異なることがある。また、最近、板面内で結晶化度の分布が不均一なラミネート鋼板が提案されている(特開平7-195651号公報)。

【0005】 X線回折法は、幅数cm以上の比較的広い範囲での結晶化度を評価することは可能であるが、それより狭い領域の結晶化度の評価が困難である。そのため、X線回折法では、金属板幅方向端部近傍の狭い領域または板面内の狭い領域の結晶化度の分布状態を評価することができない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来技術の問題点を鑑み、PETを含む樹脂を被覆した金属板における樹脂被覆層の微小領域における結晶化度を評価する方法及び装置を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記問題を解決するため、銳意検討した結果、ラマン分光法、すなわちレーザー光を樹脂被覆層に照射して、ラマンスペクトルを測定することにより、樹脂被覆層の微小領域の結晶化度を評価できることを見出した。以下に、本発明の構成を示す。

【0008】 (1) ポリエチレンテレフタレート(PET)

20 を含む樹脂を被覆した金属板の樹脂被覆層を評価するにあたって、樹脂層表面にレーザー光を照射して、ラマンスペクトルを測定することを特徴とする、樹脂被覆層の評価方法。

【0009】 (2) 前記(1)において、樹脂層表面にレーザー光を照射して得られるラマンスペクトルの中で、ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=O伸縮振動に起因したピークの半値幅を測定することを特徴とする、樹脂被覆層の評価方法。

【0010】 (3) 前記(1)または(2)において、ラマンスペクトルの測定をオンラインで行なうことを特徴とする、樹脂被覆層の評価方法。

【0011】 (4) 1組のラミネートロールを用いて帶状金属板に樹脂フィルムをラミネートするラミネート装置において、ラミネートした樹脂フィルムのラマンスペクトルを測定するラマン分光装置、及び、ラマン分光装置で測定したラマンスペクトルに基づいて前記樹脂フィルムの結晶化度を評価する結晶化度判定装置を備えることを特徴とする樹脂被覆層のオンライン評価装置。

【0012】

40 【発明の実施の形態】 本発明者等が、密度の異なるPET樹脂にレーザー光を照射して得られたラマンスペクトルを調査したところ、図1に示すように、PET樹脂の密度が変化すると、ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=O伸縮振動に起因したピークの半値幅が大きく変化することが分かった。そこで、密度の異なるPET樹脂について、密度と前記ピークの半値幅の関係を詳しく調査したところ、図2に示すように、密度とピークの半値幅の間によい相関があり、半値幅とPET樹脂の密度が比例していることが明らかになった。

【0013】 ところで、一般的に樹脂の密度と体積分率

3

結晶化度の間に式(1)の関係のあることが公知である
(高分子の固体構造II(共立出版,1984),305)。

【0014】体積分率結晶化度(%)=($\rho_c - \rho_a$)/($\rho_c - \rho_s$)×100 …(1)但し、 ρ_c は密度の実測値、 ρ_a および ρ_s は、それぞれ完全結晶および完全非晶の密度である。

【0015】従って、予めPETを含む樹脂フィルムの結晶化度と密度、密度とラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=0伸縮振動に起因したピークの半値幅の関係を求めておくと、PETを含む樹脂を被覆した金属板について、樹脂被覆層断面にレーザー光を照射して得られるラマンスペクトルの中で、ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=0伸縮振動に起因したピークの半値幅を測定することによって、レーザー光を照射した部分の樹脂フィルムの結晶化度を知ることができる。

【0016】従来、結晶化度の指標としてB0値が用いられているので、PET樹脂について、B0値とラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=0伸縮振動に起因したピークの半値幅の相関関係を調査した。調査結果を図3に示す。B0値と半値幅の間に良い相関関係が認められるので、この相関関係を利用し、半値幅を測定し結晶化度の指標であるB0値を求めることが可能になる。

【0017】図4は、本発明で使用するラマン分光法の測定方法を示す構成図である。金属板21にラミネートされた樹脂フィルム22に対して、レーザー発振器23から発振されたレーザー光24を入射し、散乱されたラマン散乱光25を分光器26で分光する。

【0018】ラマン分光法で照射するレーザー光のビーム径はレンズ27により可変であり、必要なサイズの領域の結晶化度の評価が可能である。照射するレーザー光のビーム径を絞ることによって、樹脂被覆層の微小領域の結晶化度の評価が可能になる。

【0019】図5は、ラマン分光装置を備える帯状金属板のラミネート装置の概略構成図である。図5において、1は金属板加熱装置、2は金属板、3は樹脂フィルム、4はラミネートロール、5は冷却装置、6はラマン分光装置、7はラミネート金属板、8は結晶化度判定装置、9は制御装置である。

【0020】結晶化度判定装置8では、ラミネートした樹脂フィルム3にレーザー光を照射し、図3に示したラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=0伸縮振動に起因したピークの半値幅とB0値の関係に基づいて結晶化度を評価可能である。

【0021】図5の装置において、金属板2を加熱装置1で所定温度に加熱し、所定温度に加熱された1組のラミネートロール4で樹脂フィルム3を金属板2にラミネートし、冷却装置5で冷却し、冷却後のラミネート金属板7のフィルム面にラマン分光装置6でレーザー光を照射し、得られるラマンスペクトルの中で、ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=0伸縮振動に起因したピークの半値幅を測定し、測定した半値幅のデータを結晶化度判定装置

置8に送る。結晶化度判定装置8では、送られてきた半値幅の測定値に基づいて結晶化度を演算して求める。

【0022】図5の装置を用いて、ライン速度および金属板加熱温度、ラミネートロール温度などの製造条件を変更しないで、金属板(厚さ:0.185mm)にPET樹脂フィルム(厚さ:25μm)をラミネートし、ラマン分光装置6で照射するレーザー光の直径を1μmとして、ラミネート後のフィルムの結晶化度の変動を調査した。調査結果を図6に示す。結果は、図3に示した相関曲線から求めたB0値で示している。連続的に測定を継続しても、非常に小さい変動($\sigma=2.1$)で、結晶化度をモニターできていることがわかる。この変動は従来法と同レベルであるが、より微小な領域を評価ができるという点で、本発明の方が優位であることができる。

【0023】図5の装置では、結晶化度判定装置8で求めた結晶化度と予め設定されている結晶化度の基準値を比較し、その偏差に基づいて、制御装置9で、金属板加熱装置1、ラミネートロール4の温度制御を行なうことが可能に配設されている。結晶化度判定装置8で求めた結晶化度と予め設定されている結晶化度の基準値を比較し、その偏差がゼロになるように、制御装置9で、金属板加熱装置1、ラミネートロール4の温度制御を行なうと、結晶化度の変動を更に低減できる。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、樹脂被覆金属板の樹脂被覆層の微小領域における結晶化度の評価が可能になる。オンラインで本発明で樹脂被覆層を評価すると、従来困難であった微小領域の結晶化度の評価、例えば金属板幅方向端部近傍の極狭い領域の樹脂被覆層の評価が可能になるので、樹脂被覆金属板のより安定な製造が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】密度が異なるPETから得られたラマンスペクトルを示す図。

【図2】PETの密度と、ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=0伸縮振動に起因したピークの半値幅の関係を示す図。

【図3】本発明により得られる半値幅と従来法により得られるB0値の関係を示す図。

【図4】本発明で使用するラマン分光法の測定方法を示す構成図。

【図5】ラマン分光装置を備える帯状金属板のラミネート装置の概略構成図。

【図6】本発明の実施例のラミネートフィルムの結晶化度の変動を示す図。

【符号の説明】

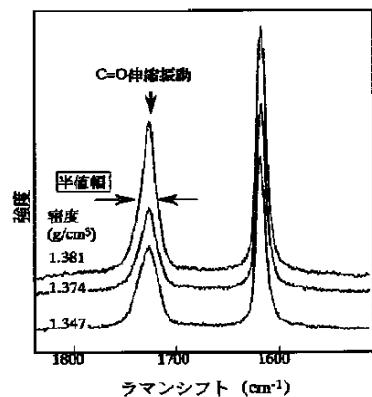
- 1 金属板加熱装置
- 2 金属板
- 3 樹脂フィルム
- 4 ラミネートロール
- 5 冷却装置

6 ラマン分光装置
 7 ラミネート金属板
 8 結晶化度判定装置
 9 制御装置
 21 金属板
 22 樹脂フィルム

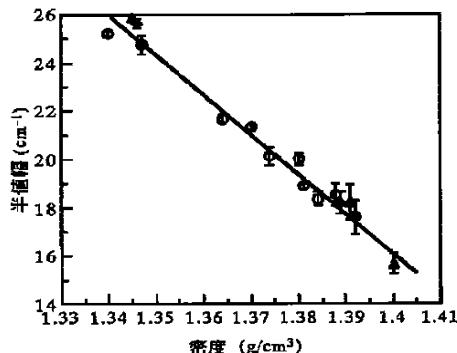
* 23 レーザー発振器
 24 レーザー光
 25 ラマン散乱光
 26 分光器
 27 レンズ

*

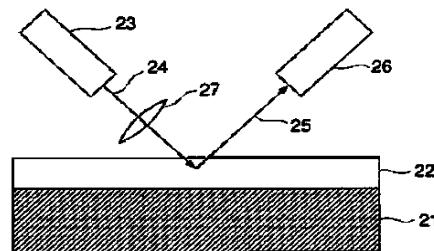
【図1】



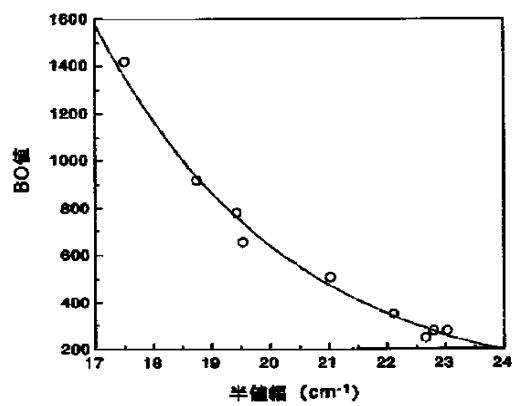
【図2】



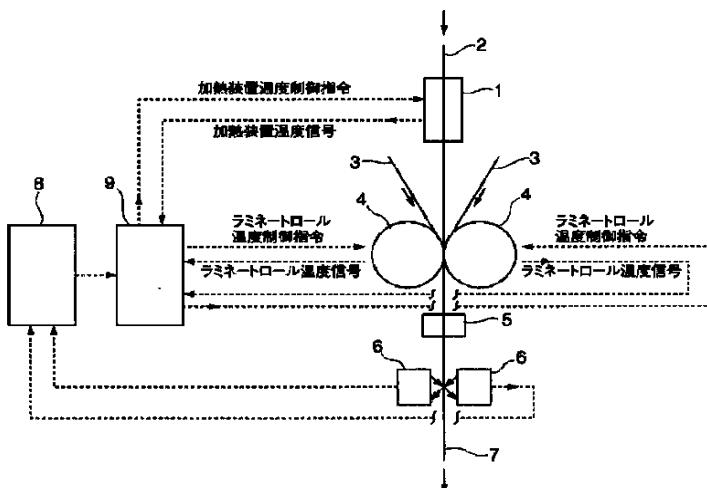
【図4】



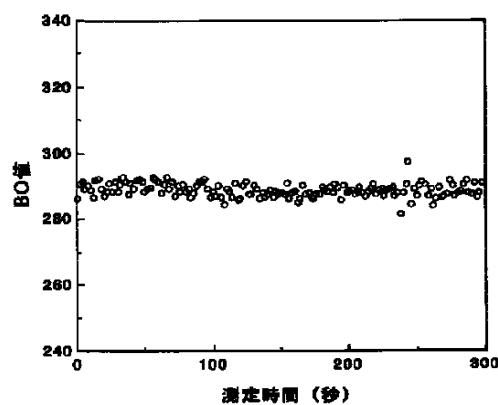
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 威
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

F ターム(参考) 2G043 AA03 BA14 CA07 DA05 EA03
GA07 GB07 GB19 HA01 KA05
KA09
4F100 AB01A AK01B AK42B BA02
EA02A EA021 EH012 EH512
EJ192 EK09